

PCT/JP03/05045

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

21.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 4月24日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-123091

[ST.10/C]:

[JP2002-123091]

出 願 人

Applicant(s):

株式会社クラレ

REC'D 13 JUN 2003

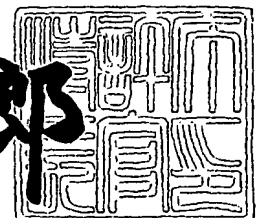
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月27日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3038983

【書類名】 特許願

【整理番号】 K01470PP00

【提出日】 平成14年 4月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 53/02  
C08L 33/12

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内

【氏名】 北野 一

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内

【氏名】 社地 賢治

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内

【氏名】 東田 昇

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内

【氏名】 和田 功一

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内

【氏名】 前田 瑞穂

【特許出願人】

【識別番号】 000001085

【氏名又は名称】 株式会社クラレ

【代表者】 和久井 康明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008198

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 重合体組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a)  $\alpha$ -メチルスチレンを主体とする重合体ブロック A と、共役ジエンまたはイソブチレンからなる水素添加されていてもよい重合体ブロック B を有する重量平均分子量が 30,000 ~ 200,000 のブロック共重合体、(b) アクリル系樹脂および (c) 軟化剤を、下記式①および②を満足する配合比（質量比）で含有する重合体組成物。

$$0.05 \leq W_b / W_a \leq 2 \quad \text{①}$$

$$W_c / (W_a + W_b + W_c) \leq 0.5 \quad \text{②}$$

〔式中、 $W_a$ 、 $W_b$  および  $W_c$  は重合体組成物を構成するブロック共重合体 (a)、アクリル系樹脂 (b) および軟化剤 (c) の各成分の含有量（質量）を示す。〕

【請求項 2】 相構造（モルフォロジー）において、 $\alpha$ -メチルスチレンを主体とする重合体ブロック A と、共役ジエンまたはイソブチレンからなる水素添加されていてもよい重合体ブロック B を有する重量平均分子量が 30,000 ~ 200,000 のブロック共重合体 (a) が連続相（マトリックス）を形成し、アクリル系樹脂 (b) が平均分散粒子径 0.2  $\mu\text{m}$  以下で分散した海島構造を有することを特徴とする請求項 1 記載の重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、 $\alpha$ -メチルスチレンを主体とした重合体ブロックをハードセグメントとするブロック共重合体である熱可塑性エラストマーを含有する重合体組成物に関する。

本発明の重合体組成物は、成形加工性、柔軟性、ゴム弾性、力学的強度、透明性などの諸性能に優れるのに加え、特に耐傷つき性、耐摩耗性に優れており、それらの特性を活かして広範な用途へ有効に使用することができる。

【0002】

## 【従来の技術】

熱可塑性エラストマーは常温でゴム弾性を有し、かつ加熱により可塑化・溶解するので、成形加工が容易であり、しかもリサイクル使用が可能であることから、近年、自動車部品、家電製品部品、建材、玩具、スポーツ用品、日用品などの幅広い分野で使用されている。

## 【0003】

熱可塑性エラストマーの中でも、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（SBS）やスチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体（SIS）およびその水素添加物などのスチレン系熱可塑性エラストマーは、安価で柔軟性、ゴム弾性、リサイクル性などに優れる点から広く使用されている。

## 【0004】

スチレン系熱可塑性エラストマーについては、種々の物性の改良を目的とした検討がなされている。例えば①柔らかい感触および優れた耐傷つき性を有する成形品を得るための、スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマーなどを含有する粉末成形用熱可塑性エラストマー樹脂組成物（特開2001-158812号公報参照）、②柔軟性、成形加工性および耐スクラッチ性に優れた組成物として、スチレン系熱可塑性エラストマー（水添ブロック共重合体）とメタクリル系樹脂からなる組成物に対し、双方に相溶性を示す単位を有する共重合体を添加した熱可塑性エラストマー組成物（特開平5-230322号公報参照）が提案されている。

## 【0005】

また、アクリル系樹脂の持つ表面硬度などの表面特性、耐候性、透明感などを保持し、かつ柔軟性、低温特性などの性質を兼ね備えた熱可塑性樹脂組成物として、③特定の分子量を有する、ビニル芳香族化合物からなる重合体ブロック（a）と、イソプレンまたはイソプレンとブタジエンからなる重合体ブロック（b）を含有するブロック共重合体の水添物と、特定の固有粘度を有するアクリル系樹脂を特定割合で配合したアクリル系熱可塑性樹脂組成物（特開平6-329865号公報参照）；④アクリル系樹脂に対して、芳香族ビニル単量体からなるブロックと、イソプレンおよび／またはブタジエンからなるブロッ

クとから構成される特定の数平均分子量を有する3元ブロック共重合体の水添物を特定配合比で含有する熱可塑性樹脂組成物（特開平5-295216号公報参照）が提案されている。さらに、柔軟性、耐候性に優れ、かつ外観特性の良好な組成物として、⑤ポリオレフィン系樹脂（A）、芳香族ビニル単量体からなるブロックと、イソプレンおよび／またはブタジエンからなるブロックとから構成される熱可塑性ブロック共重合体の水添物（B）、アクリル系樹脂（C）、炭化水素系柔軟化剤（D）および側鎖にアクリル系単量体の重合物を有する、芳香族ビニル単量体からなるブロックと、イソプレンおよび／またはブタジエンからなるブロックから構成される熱可塑性ブロック共重合体の水添物（E）を含有してなる熱可塑性樹脂組成物（特開平5-345841号公報参照）が提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

上記①の組成物は、耐傷つき性について、ポリウレタン系熱可塑性エラストマーには及ばないものの一応の改良がされているが、耐加水分解性や耐候性が不足していることから、成形品とした場合の性能低下、黄変などの問題を有している。上記②～⑤の組成物は、アクリル系樹脂の持つ表面硬度などの表面特性、耐候性、透明感などを保持しつつ、柔軟性に富み、成形加工性、透明性などに優れた性質を有する。しかしながら、上記②の組成物に関しては、耐スクラッチ性としてカナキン3号布を摩擦布として用い500g荷重、摩擦回数100回の条件でのJIS Z-8741に準じたテスト前後の光沢残存率での評価結果が開示され、また上記⑤の組成物に関しては、JIS K-5400に準拠して鉛筆擦傷性の評価結果が開示されているが、耐傷つき性および耐摩耗性の評価結果としては十分に満足のいくものではない。また、上記③および④の組成物に関しては、その耐摩耗性について何ら記載されていない。これらの事情から、摩擦を高頻度で受ける部位や美観が重要視される用途などにおいて有効に使用できる熱可塑性重合体組成物が求められていた。

【0007】

しかして、本発明の目的は、良好な成形加工性、柔軟性、ゴム弾性、力学強

度、透明性を兼ね備えており、かつポリウレタン系熱可塑性エラストマーやポリエステル系熱可塑性エラストマーに匹敵する耐傷つき性と耐摩耗性を有している重合体組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の目的を達成すべく検討を重ねた。その結果、 $\alpha$ -メチルスチレンを主体としたブロックをハードセグメントとするブロック共重合体、アクリル系樹脂および必要に応じて軟化剤を含有する重合体組成物の配合割合を特定の範囲にすると、 $\alpha$ -メチルスチレンを主体としたブロックをハードセグメントとするブロック共重合体が連続相（マトリックス）を形成し、その中にアクリル系樹脂が微分散し、特定の海島形態の相構造（モルフォロジー）になることを見出した。

そして、上記した特定の相構造を有する重合体組成物およびかかる重合体組成物を成形体としたときの物性について検討した結果、該重合体組成物は成形加工性に優れ、また、柔軟性、ゴム弾性、力学強度、透明性などの諸特性に優れるのに加え、特に耐傷つき性、耐摩耗性に優れており、しかもそれらの諸特性をバランスよく兼ね備えていること、それによって種々の用途に有効に使用し得ることを見出して本発明を完成した。

【0009】

すなわち、本発明は、（a） $\alpha$ -メチルスチレンを主体とする重合体ブロックAと、共役ジエンまたはイソブチレンからなる水素添加されていてもよい重合体ブロックBを有する重量平均分子量が30,000～200,000のブロック共重合体（以下、ブロック共重合体（a）と略記する）、（b）アクリル系樹脂および（c）軟化剤を、下記式①および②を満足する配合比（質量比）で含有する重合体組成物である。

$$0.05 \leq Wb / Wa \leq 2 \quad \text{①}$$

$$Wc / (Wa + Wb + Wc) \leq 0.5 \quad \text{②}$$

〔式中、 $W_a$ 、 $W_b$ および $W_c$ は重合体組成物を構成するブロック共重合体（a）、アクリル系樹脂（b）および軟化剤（c）の各成分の含有量（質量）を

示す。]

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の重合体組成物において使用するブロック共重合体 (a) は、 $\alpha$ -メチルスチレンを主体とする重合体ブロック A と、共役ジエンまたはイソブチレンからなる水素添加されていてもよい重合体ブロック B を有する重量平均分子量が 30,000~200,000 のブロック共重合体である。かかるブロック共重合体 (a) において、重合体ブロック A は  $\alpha$ -メチルスチレンに由来する構造単位のみで構成されているのが好ましい。但し、本発明の目的および効果の妨げにならない限り、重合体ブロック A は  $\alpha$ -メチルスチレン以外の不飽和単量体、例えばブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、イソブチレン、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、メタクリル酸メチル、ビニルメチルエーテル、N-ビニルカルバゾール、 $\beta$ -ピネン、8,9-p-メンテン、ジペンテン、メチレンノルボルネン、2-メチレンテトラヒドロフランなどに由来する構造単位の 1 種または 2 種以上を少量、好ましくは重合体ブロック A に対する割合として 10 質量%以下の範囲で有していてもよい。

【0011】

ブロック共重合体 (a) における重合体ブロック A の含有量は、重合体組成物から得られる成形体のゴム弾性および柔軟性の観点から、5~45 質量%の範囲内であることが好ましく、15~40 質量%の範囲内であることがより好ましい。なお、ブロック共重合体 (a) における重合体ブロック A の含有量は、例えば  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルなどにより求めることができる。

【0012】

ブロック共重合体 (a) における重合体ブロック B は、共役ジエンまたはイソブチレンからなり、水素添加されていてもよい。重合体ブロック B を構成す



る共役ジエンとしては、例えばブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどを挙げることができる、重合体ブロックBはこれらの共役ジエンのうち1種類単独で構成されていても、または2種類以上から構成されていてもよい。そのうちでも、重合体ブロックBは、ブタジエン、イソプレン、ブタジエンとイソプレンの混合物、またはイソブチレンから構成されていることが好ましい。

## 【0013】

重合体ブロックBが共役ジエンから構成される場合において、共役ジエンに由来する構造単位のミクロ構造は特に制限されないが、例えば重合体ブロックBがブタジエンから構成されている場合は、その1, 2-結合単位の割合が5~90モル%であることが好ましく、20~70モル%であるのがより好ましい。また、重合体ブロックBがイソプレンから構成されているか、またはブタジエンとイソプレンの混合物から構成されている場合は、その1, 2-結合単位および3, 4-結合単位の合計が5~80モル%であることが好ましく、10~60モル%であるのがより好ましい。

## 【0014】

また、重合体ブロックBが2種以上の共役ジエン（例えば、ブタジエンとイソプレン）から構成されている場合は、それらの結合形態は特に制限はなく、ランダム、テーパー、完全交互、一部ブロック状、ブロックまたはそれらの2種以上の組合わせからなることができる。

## 【0015】

重合体ブロックBが共役ジエンから構成される場合には、耐熱性や耐候性の観点から、共役ジエン単位に基づく炭素-炭素二重結合の50モル%以上が水素添加（水添）されていることが好ましく、90モル%以上が水添されていることがより好ましい。

なお、上記の水素添加率は、重合体ブロックB中の共役ジエン単位に基づく炭素-炭素二重結合の含有量を、水素添加の前後において、ヨウ素価測定、赤外分光光度計、核磁気共鳴などによって測定し、該測定値から求めることができる。

## 【 0 0 1 6 】

重合体ブロック B は共役ジエンまたはイソブチレンから構成され、水素添加されていてもよいが、本発明の目的および効果の妨げにならない限り、他の不飽和単量体、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ -tert-ブチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、メタクリル酸メチル、ビニルメチルエーテル、N-ビニルカルバゾール、 $\beta$ -ピネン、8, 9-p-メンテン、ジペンテン、メチレンノルボルネン、2-メチレンテトラヒドロフランなどに由来する構造単位の 1 種以上を少量、好ましくは重合体ブロック B に対する割合として 10 質量%以下の範囲で有していてもよい。

## 【 0 0 1 7 】

ブロック共重合体 (a) は、重合体ブロック A と重合体ブロック B とが結合している限りは、その結合形式は限定されず、直鎖状、分岐状、放射状、またはそれらの 2 つ以上が組合わさった結合形式のいずれでもよい。それらのうちでも、重合体ブロック A と重合体ブロック B の結合形式は直鎖状であることが好ましく、その例としては重合体ブロック A を A で、また重合体ブロック B を B で表したときに、A-B-A で示されるトリブロック共重合体、A-B-A-B で示されるテトラブロック共重合体、A-B-A-B-A で示されるペンタブロック共重合体などを挙げることができる。それらのうちでも、トリブロック共重合体 (A-B-A) が、ブロック共重合体 (a) の製造の容易性、柔軟性などの点から好ましく用いられる。

## 【 0 0 1 8 】

ブロック共重合体 (a) の重量平均分子量は、30,000~200,000 の範囲である必要があり、より好ましくは 50,000~150,000 の範囲である。ブロック共重合体 (a) の重量平均分子量が 30,000 未満である場合には、重合体組成物から得られる成形体の耐傷つき性、耐摩耗性、力学強度が低下し、一方、200,000 を超える場合には重合体組成物の成形加工性および重合体組成物から得られる成形体の耐傷つき性、耐摩耗性が劣る。

なお、ここでいう重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定によって求めたポリスチレン換算の重量平均分子量を意味する。

## 【0019】

また、ブロック共重合体（a）は、本発明の趣旨を損なわない限り、分子鎖中および／または分子末端に、カルボキシル基、水酸基、酸無水物基、アミノ基、エポキシ基などの官能基を1種または2種以上有していてもよい。また、ブロック共重合体（a）として、前記した官能基を有するブロック共重合体（a）と官能基を有さないブロック共重合体（a）を混合して使用してもよい。

## 【0020】

ブロック共重合体（a）は、例えば、次のような公知のアニオン重合法によって製造することができる。すなわち、重合体ブロックBが共役ジエンから構成されるブロック共重合体（a）は、例えば（1）テトラヒドロフラン溶媒中で1, 4-ジリチオー1, 1, 4, 4-テトラフェニルブタンなどのジアニオン系開始剤を用いて共役ジエンを重合後に、-78℃の条件下で $\alpha$ -メチルスチレンを逐次重合させ、A-B-Aで示されるトリブロック共重合体を得る方法（マクロモレキュールズ（Macromolecules）、2巻、453-458頁（1969年）参照）、（2）シクロヘキサンなどの非極性溶媒中で $\alpha$ -メチルスチレンをsec-ブチルリチウムなどのアニオン重合系開始剤で重合させた後、共役ジエンを重合させ、その後、テトラクロロシラン、ジフェニルジクロロシランなどのカップリング剤を添加してカップリング反応を行ない、A-B-Aで示されるトリブロック共重合体を得る方法（カウチュックグミ クンストstoff（Kautschuk Gummi Kunststoffe）、37巻、377-379頁（1984年）；ポリマー ブリテン（Polym. Bull.）、12巻、71-77頁（1984年））が挙げられる。なお、カップリング剤としては、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジクロロ-p-キシレン、安息香酸フェニルなどを用いることもできる。

## 【0021】

さらに、上記で得られたブロック共重合体（a）を、公知の方法に従って、

シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、トルエンなどの不活性有機溶媒中で Ni、Co、Fe、Cr などの有機酸塩と有機アルミニウムなどの還元剤を組み合わせたチーグラ型均一触媒などの水素添加触媒の存在下に水素添加反応に付すことで、重合体ブロック B が共役ジエンの水素添加物であるブロック共重合体 (a) を製造することができる。

#### 【0022】

また、重合体ブロック B がイソブチレンから構成されるブロック共重合体 (a) は、1, 4-ジ(2-メトキシ-2-プロピル)ベンゼン、1, 4-ジ(2-クロロ-2-プロピル)ベンゼンなどを用いる通常のカチオンリビング重合などにより得られる。例えば、ヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの炭化水素；塩化メチル、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素溶媒中で、1, 4-ジ(2-メトキシ-2-プロピル)ベンゼンまたは1, 4-ジ(2-クロロ-2-プロピル)ベンゼン、および四塩化チタンなどのルイス酸を開始剤として、必要に応じさらにピリジン、2, 6-ジ $\alpha$ -ブチルピリジンなどを添加して、-10~-90℃の温度条件下でイソブチレンをカチオン重合してリビングポリマーを得、続いて $\alpha$ -メチルスチレンをカチオン重合することによって $\alpha$ -メチルスチレン-イソブチレン- $\alpha$ -メチルスチレントリブロック共重合体を製造することができる。

#### 【0023】

本発明の重合体組成物において使用するアクリル系樹脂 (b) は、メタクリル酸メチルの単独重合体、またはメタクリル酸メチルを主成分として他の共重合性を有する単量体を共重合させた共重合体である。他の共重合性を有する単量体としては、例えばアクリル酸またはその金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 $n$ -ブチル、アクリル酸 $s$ -ブチル、アクリル酸 $t$ -ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル；メタクリル酸またはその金属塩；メタクリル酸エチル、メタクリル酸 $n$ -ブチル、メタクリル酸 $s$ -ブチル、メタクリル酸 $t$ -ブチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸シクロヘキシルなどのメタクリル酸エステル；酢酸ビニル；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチル

スチレンなどの芳香族ビニル化合物；無水マレイン酸、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド系化合物などが挙げられる。これらをメタクリル酸メチルと共重合させる場合は、1種類を単独で使用してもよいし、2種以上の化合物を併用して共重合させてもよい。メタクリル酸メチルと他の共重合性を有する単量体を共重合させた共重合体においては、他の共重合性を有する単量体の比率はアクリル系樹脂の持つ性質を大きく変化させない比率であることが好ましく、30質量%以下であるのが好ましく、25質量%以下であるのがより好ましい。

## 【0024】

アクリル系樹脂（b）は、溶液重合、乳化重合、懸濁重合などの一般の重合手法によって製造が可能であり、その製造方法には特に制限はない。また、本発明では、アクリル系樹脂（b）として公知のものを特に制限なく用いることもできる。例えば、三菱レイヨン（株）製の「アクリペット（ACRYPET）」（商品名）、旭化成（株）製の「デルペット（DELPET）」（商品名）、住友化学工業（株）製の「スミペックス（SUMIPEX）」（商品名）、（株）クラレ製の「パラペット（PARAPET）」（商品名）などを挙げることができる。

## 【0025】

本発明の重合体組成物において必要に応じて使用する軟化剤（c）としては、例えばパラフィン系、ナフテン系、芳香族系、流動パラフィンなどの炭化水素系油；落花生油、ロジンなどの植物油；リン酸エステル；低分子量ポリエチレングリコール；低分子量ポリエチレン、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合オリゴマー、液状ポリブテン、液状ポリイソプレンまたはその水素添加物、液状ポリブタジエンまたはその水素添加物などの炭化水素系合成油などの公知の軟化剤を用いることができる。これらは1種類を単独で、または2種類以上を併用してもよい。これらの中でも、本発明においては、軟化剤（c）としてパラフィン系の炭化水素系油やエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合オリゴマーなどの炭化水素系合成油が好適に使用される。

## 【0026】

本発明の重合体組成物では、ブロック共重合体（a）、アクリル系樹脂（b）および軟化剤（c）は、重合体組成物を構成するブロック共重合体（a）、アクリル系樹脂（b）、軟化剤（c）各成分の含有量（質量）をそれぞれ  $W_a$ 、 $W_b$ 、 $W_c$  とするとき、下記式①および式②を満足する配合比（質量比）で含有することが必要である。

$$0.05 \leq W_b / W_a \leq 2 \quad \text{①}$$

$$W_c / (W_a + W_b + W_c) \leq 0.5 \quad \text{②}$$

【0027】

$W_b / W_a$  の値、すなわち重合体組成物におけるブロック共重合体（a）に対するアクリル系樹脂（b）の含有量の比（質量比）が 0.05 未満であると、重合体組成物およびそれからなる成形体の成形加工性や耐傷つき性などが不十分になり、一方 2 を超えると重合体組成物およびそれからなる成形体の柔軟性、ゴム弾性、力学強度などが不良になる。 $W_b / W_a$  の値のより好ましい範囲は 0.1 ～ 1.6 である。

【0028】

また、 $W_c / (W_a + W_b + W_c)$  の値、すなわちブロック共重合体（a）、アクリル系樹脂（b）および軟化剤（c）の合計含有量に対する軟化剤（c）の含有量の比（質量比）が 0.5 を超えると、重合体組成物およびそれからなる成形体の耐傷つき性、耐摩耗性、力学強度などが不良となる。

【0029】

本発明の重合体組成物では、ブロック共重合体（a）、アクリル系樹脂（b）および軟化剤（c）が前記した式①および式②を満足する量で含有することにより、相構造（モルフォロジー）において、ブロック共重合体（a）が連続相（マトリックス）を形成し、その中に、アクリル樹脂（b）が微分散した海島構造を有することが特徴である。かかる重合体組成物は、ブロック共重合体（a）がマトリックスを形成することによって、柔軟性と高度なゴム弾性が発揮される。また、ブロック共重合体（a）のマトリックス中に、優れた透明性と耐傷付き性、耐摩耗性とを併せ持つアクリル系樹脂（b）が分散粒子相として存在することによって、ブロック共重合体（a）の柔軟性と高度なゴム弾性

を保持しながら、成形加工性、透明性、そして耐傷付き性と耐摩耗性がブロック共重合体（a）単独の場合に比べて格段に向上する。

これらの中でも、アクリル樹脂（b）が平均分散粒子径  $0.2 \mu\text{m}$  以下で分散した重合体組成物が、上記した物性向上の観点から特に好ましい。

#### 【0030】

なお、本発明の重合体組成物においてアクリル樹脂（b）を平均分散粒子径  $0.2 \mu\text{m}$  以下で分散させる手法としては、アクリル樹脂（b）とブロック共重合体（a）の配合比（ $W_b/W_a$ ）、また軟化剤（c）の存在量によっても異なるが、例えば、混練時の混練温度と剪断速度において、アクリル樹脂（b）の溶融粘度と、ブロック共重合体（a）またはブロック共重合体（a）と軟化剤（c）が混合した際の溶融粘度とができるだけ近い値となるように各成分を選択する方法が好ましい。

#### 【0031】

本発明の重合体組成物において、ブロック共重合体（a）がマトリックスを構成し、アクリル系樹脂（b）が分散粒子相を構成していることは、例えば、透過電子顕微鏡で観察して確認することができる。

すなわち、例えば射出成形により厚さ  $2 \text{ mm}$  の重合体組成物のシート状物を成形し、それを凍結条件下でマイクロームにより切断して、切片をルテニウム酸で染色した後、破断面を透過電子顕微鏡で観察することによって、ブロック共重合体（a）がマトリックスを構成しアクリル系樹脂（b）が分散粒子相を構成していることを確認できる。また、アクリル系樹脂（b）の平均分散粒子径は、顕微鏡写真で観察することができる分散粒子の長径をものさしで計測し、その長さを顕微鏡写真撮影倍率で割った値の  $100$  個の平均値をとることにより求めることができる。

#### 【0032】

本発明の重合体組成物は、本発明の主旨を損なわない範囲であれば、必要に応じて、上記のブロック共重合体（a）やアクリル系樹脂（b）とは異なる熱可塑性重合体や、ゴム補強剤または充填剤をさらに含有していてもよい。

#### 【0033】

他の熱可塑性重合体としては、例えば、各種ポリエチレン、各種ポリプロピレン、エチレン-プロピレンランダム共重合体やエチレン-酢酸ビニル共重合体などのポリオレフィン系樹脂；ポリスチレン、ポリ（ $\alpha$ -メチルスチレン）、スチレン-アクリロニトリル共重合体などのスチレン系樹脂；ブロック共重合体（a）とは異なる、スチレンからなるブロックをハードセグメントとするスチレン系ブロック共重合体；ポリフェニレンオキシド、ポリカーボネート、熱可塑性ポリオレフィンエラストマー、架橋型の熱可塑性ポリオレフィンエラストマーなどを挙げることができる。これらは1種を単独で、また2種以上を併用してもよい。他の熱可塑性重合体を含有させる場合、その含有量は、好ましくは重合体組成物に対して10質量%以下である。

## 【0034】

一方、ゴム補強剤または充填剤としては、例えばカーボンブラック、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、ケイ藻土などの無機充填剤；ゴム粉末、木粉などの有機充填剤などを挙げることができる。これらは1種を単独で、また2種以上を併用してもよい。ゴム補強剤または充填剤を含有させる場合、その含有量は好ましくは重合体組成物に対して30質量%以下である。

## 【0035】

また、本発明の重合体組成物は、本発明の主旨を損なわない範囲であれば、必要に応じて、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、難燃剤、発泡剤、帯電防止剤、顔料、架橋剤などをさらに含有していてもよい。

## 【0036】

本発明の重合体組成物を得るための混合は、従来の慣用の方法で行うことができる。例えば、一軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ブラベンダー、オープンロール、ニーダーなどの混練機を使用して、各構成成分を混練して本発明の重合体組成物を得る。その際の混練温度としては、一般に160～280℃の範囲が好ましく、190～260℃の範囲がより好ましい。

## 【0037】

上記混練に際しては、例えば（1）重合体組成物を構成する全ての成分を、混練する前にヘンシェルミキサーやタンブラーのような混合機を用いて予め



ライブレンドしておき、一括混練する方法；（２）軟化剤（c）を除く他の成分を予め混練した後、サイドフィーダーなどを用いて混練機内に所定量の軟化剤（c）を添加する方法；（３）アクリル樹脂（b）を除く他の成分を予め混練した後、サイドフィーダーなどを用いて混練機内に所定量のアクリル樹脂（b）を添加する方法などが挙げられ、いずれの方法を採用してもよい。

#### 【0038】

本発明の重合体組成物は、例えば、押出成形、射出成形、中空成形、圧縮成形、プレス成形、カレンダー成形などの従来公知の方法を用いて、シート、フィルム、チューブ、中空成形体、型成形体、その他の各種成形体に成形することができる。また、二色成形法により他の部材（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、オレフィン系エラストマー、ABS樹脂、ポリアミドなどの高分子材料、金属、木材、布など）と複合化することができる。

#### 【0039】

本発明の重合体組成物から得られる成形体が特に耐摩耗性に優れることは、具体的には、厚さ2mmのシート状成形体として、JIS K-6264に準じて、H-22摩耗輪を用い、1kg荷重、1000回転の条件下で測定したときのテーパー摩耗量が $50\text{ mm}^3$ 以下、好ましくは $30\text{ mm}^3$ 以下であることから実証される（実施例参照）。かかる条件で測定したテーパー摩耗量が前記した値以下であることにより、本発明の重合体組成物は、使用時における耐久性、使用材料を低減できるという省資源の観点から好ましい材料である。

#### 【0040】

本発明の重合体組成物は、成形加工性、柔軟性、力学強度、ゴム弾性、透明性などの諸特性に加え、特に耐傷つき性、耐摩耗性に優れている。そして、それらの特性を活かして、例えばバンパー、サイドモール、ウェザーストリップ、マットガード、エンブレム、レザーシート、フロアーマット、アームレスト、エアバッグカバー、ステアリングホイール被覆、ベルトラインモール、フラッシュマウントなどの自動車用内外装材部品；冷蔵庫用ガスケット、洗濯機ホース、掃除機バンパー、携帯電話保護フィルム、防水ボディーなどの家電部品；コピー機紙送りローラー、巻き取りローラーなどの事務機部品；ソファーや

チェアシートなどの家具；スイッチカバー、キャスター、ストッパー、足ゴムなどの部品；履物；被覆鋼板、被覆合板などの建材；水中眼鏡、スノーケル、スキースtockグリップなどのスポーツ用品；シリンジガセット、ローリングチューブなどの医療用品；コンベアーベルト、電動ベルト、ペレタイザーロールなどの工業資材；おしめ、ハップ剤、包袋などの伸縮部材；文房具、玩具、日用雑貨などの幅広い用途に有効に使用することができる。

#### 【 0 0 4 1 】

##### 【実施例】

以下、実施例などにより本発明について具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

なお、実施例および比較例における、重合体組成物から得られる成形体の耐傷つき性、耐摩耗性、透明性、ゴム弾性、柔軟性、力学強度および相構造（モルフォロジー）におけるアクリル系樹脂（b）の平均分散粒子径、並びに重合体組成物の成形加工性の測定または評価は、以下の方法によって行なった。

#### 【 0 0 4 2 】

##### a) 耐傷つき性

実施例 1 ～ 実施例 1 3 および比較例 1 ～ 比較例 7 で得られた重合体組成物より、プレス成形（成形温度 2 3 0 ℃、プレス圧力 1 0 M P a、プレス時間 3 分）によって縦 5 c m × 横 1 1 c m × 厚さ 0. 2 c m の試験片を作製し、該試験片上を、A S T M D 2 1 9 7 に従って、2 0 0 g 荷重を加えたクロスカット試験用針状治具で 1 c m / 秒の速度で引っ掻き、試験片に生じた傷の深さを表面粗さ計で測定し、傷の深さが浅いほど耐傷つき性が優れるとした。

#### 【 0 0 4 3 】

##### b) 耐摩耗性

実施例 1 ～ 実施例 1 3 および比較例 1 ～ 比較例 7 で得られた重合体組成物より、プレス成形（成形温度 2 3 0 ℃、プレス圧力 1 0 M P a、プレス時間 3 分）によって縦 1 1 c m × 横 1 1 c m × 厚さ 0. 2 c m の試験片を作製し、該試験片を用いて、J I S K - 6 2 6 4 に準じて、H - 2 2 摩耗輪を用い、1 k g 荷重、1 0 0 0 回転の条件下でテーバー摩耗量を測定した。摩耗量が低いほ

ど耐摩耗性が優れる。

【0044】

c) 透明性

実施例1～実施例13および比較例1～比較例7で得られた重合体組成物より、プレス成形（成形温度230℃、プレス圧力10MPa、プレス時間3分）によって縦11cm×横11cm×厚さ0.2cmの試験片を作製し、該試験片の可視光線の吸収スペクトルより全光線透過率を求めた。全光線透過率が高いほど透明性に優れる。

【0045】

d) ゴム弾性

実施例1～実施例13および比較例1～比較例7で得られた重合体組成物より、プレス成形（成形温度230℃、プレス圧力10MPa、プレス時間3分）によって厚さ2mmのシートを作製し、該シートからダンベル状1号形の試験片を打ち抜き、JIS K-6262に準じて100%伸長して24時間保持した後、解放して、引張り永久歪み（%）を測定して、ゴム弾性の指標とした。引張り永久歪みが小さいほどゴム弾性が優れている。

【0046】

e) 柔軟性（硬度）

実施例1～実施例13および比較例1～比較例7で得られた重合体組成物より、プレス成形（成形温度230℃、プレス圧力10MPa、プレス時間3分）によって縦11cm×横11cm×厚さ0.2cmの試験片を作製し、該試験片を用いて、JIS K-6253に準じて、タイプAデュロメータで硬度を測定して、柔軟性の指標とした。

【0047】

f) 力学強度

実施例1～実施例13および比較例1～比較例7で得られた重合体組成物より、プレス成形（成形温度230℃、プレス圧力10MPa、プレス時間3分）によって厚さ2mmのシートを作製し、該シートからダンベル状5号形試験片を打ち抜き、JIS K-6251に準じて引張り試験を行い、破断強度を

測定して、力学的強度の指標とした。

#### 【0048】

##### g) 平均分散粒子径

実施例1～実施例13および比較例1～比較例7で得られた重合体組成物より、プレス成形（成形温度230℃、プレス圧力10MPa、プレス時間3分）によって厚さ2mmのシートを作製し、それを凍結条件下でマイクロームにより切断した。切片をルテニウム酸で染色した後、破断面を透過電子顕微鏡で観察した。分散粒子相を構成しているアクリル系樹脂（b）の平均分散粒子径を、顕微鏡写真で観察することができる分散粒子の長径をものさしで計測し、その長さを顕微鏡写真撮影倍率で割った値の100個の平均値をとることにより測定した。

#### 【0049】

##### h) 成形加工性

実施例1～実施例13および比較例1～比較例7で得られたペレット状の重合体組成物を用いて、JIS K-7210に準じて、230℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレート（MFR）を測定した。MFRの値が高いほど成形加工性に優れるとした。

#### 【0050】

また、以下の実施例および比較例で使用した各成分の内容は以下のとおりである。

#### 【0051】

##### （a）ブロック共重合体

##### 重合例1

窒素置換した攪拌装置付き耐圧容器に、 $\alpha$ -メチルスチレン172g、シクロヘキサン251g、メチルシクロヘキサン47.3gおよびテトラヒドロフラン5.9gを仕込んだ。この混合液にsec-ブチルリチウム（1.3M、シクロヘキサン溶液）16.8mlを添加し、-10℃で5時間重合させた。次いで、この反応混合液にブタジエン35.4gを添加し、-10℃で30分間攪拌後、シクロヘキサン1680g、続いてブタジエン310gを加え、反

応混合物の温度を 60℃ まで上昇させながら 2 時間重合を行なった。その後、この反応混合物にさらに  $\alpha$ ,  $\alpha'$  - ジクロロ - p - キシレン (0.5 M、トルエン溶液) 21.8 ml を加えて 60℃ で 1 時間攪拌することで、ポリ ( $\alpha$  - メチルスチレン) - ポリブタジエン - ポリ ( $\alpha$  - メチルスチレン) のトリブロック共重合体を含む反応混合液を得た。この反応混合液にオクチル酸ニッケル / トリエチルアルミニウムからなる Ziegler 系水素添加触媒を添加して、水素圧力 0.8 MPa で、80℃ で 5 時間の水素添加反応を行ない、ポリ ( $\alpha$  - メチルスチレン) - 水添ポリブタジエン - ポリ ( $\alpha$  - メチルスチレン) のトリブロック共重合体 (以下、これをブロック共重合体 1 と略称する) を得た。得られたブロック共重合体 1 の重量平均分子量、ポリ ( $\alpha$  - メチルスチレン) ブロック (重合体ブロック A) の含有量およびポリブタジエンブロック (重合体ブロック B) の水素添加率を GPC および  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルによって求めた。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 5 2 】

## 重合例 2

重合例 1 において、sec-ブチルリチウム (1.3 M、シクロヘキサン溶液) の使用量を 16.8 ml から 9.0 ml に、 $\alpha$ ,  $\alpha'$  - ジクロロ - p - キシレン (0.5 M、トルエン溶液) の使用量を 21.8 ml から 11.6 ml に変えた以外は重合例 1 と同様にして反応操作を行ない、ブロック共重合体 (以下、これをブロック共重合体 2 と略称する) を得た。得られたブロック共重合体 2 の分子性状を重合例 1 と同様にして求めた。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 5 3 】

## 重合例 3

重合例 1 において、sec-ブチルリチウム (1.3 M、シクロヘキサン溶液) の使用量を 16.8 ml から 4.5 ml に、 $\alpha$ ,  $\alpha'$  - ジクロロ - p - キシレン (0.5 M、トルエン溶液) の使用量を 21.8 ml から 5.8 ml に変えた以外は重合例 1 と同様にして反応操作を行ない、ブロック共重合体 (以下、これをブロック共重合体 3 と略称する) を得た。得られたブロック共重合体 3 の分子性状を重合例 1 と同様にして求めた。結果を表 1 に示す。

## 【0054】

## 重合例4

窒素置換した攪拌機付き耐圧容器に、塩化メチレン800g、メチルシクロヘキサン1200g、1,4-ビス(2-クロロ-2-プロピル)ベンゼン0.97g、2,6-ジ-*t*-ブチルピリジン1.74g、ピリジン0.66gおよびイソブチレン210gを加えた。この混合液を-78℃に冷却し、四塩化チタン12.3gを加えて4時間攪拌した。その後、続いて2,6-ジ-*t*-ブチルピリジン1.74gおよび $\alpha$ -メチルスチレン90gを反応混合物に添加し、-78℃でさらに4時間重合を行うことによって、ポリ( $\alpha$ -メチルスチレン)-ポリイソブチレン-ポリ( $\alpha$ -メチルスチレン)のトリブロック共重合体(以下、これをブロック共重合体4と略称する)を得た。得られたブロック共重合体4の分子性状を重合例1と同様にして求めた。結果を表1に示す。

## 【0055】

## 重合例5

窒素置換した攪拌装置付き耐圧容器に、スチレン172gおよびシクロヘキサン2000gを仕込んだ。この溶液に、*sec*-ブチルリチウム(1.3M、シクロヘキサン溶液)16.8mlを加え、50℃で1時間重合させた。次いで、この反応混合液にブタジエン345gを加え、50℃で1時間重合を行った。その後、この反応混合物にさらに $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジクロロ-*p*-キシレン(0.5M、トルエン溶液)21.8mlを加えて60℃で1時間攪拌することで、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンのトリブロック共重合体を含む反応混合液を得た。この反応混合液にオクチル酸ニッケル/トリエチルアルミニウムからなるZiegler系水素添加触媒を添加して、水素圧力0.8MPaで、80℃で5時間の水素添加反応を行ない、ポリスチレン-水添ポリブタジエン-ポリスチレンのトリブロック共重合体(以下、これをブロック共重合体5と略称する)を得た。得られたブロック共重合体5の分子性状を重合例1と同様にして求めた。結果を表1に示す。

## 【0056】

【表 1】

表 1 ブロック共重合体の分子性状

略 称	ブロックの 結合タイプ	重量平均分子量 (GPC 測定)	重合体ブロック A		重合体ブロック B	
			構成成分	含有量 (質量%)	構成成分	水素添加率 (%)
ブロック共重合体 1	A-B-A	79,500	$\alpha$ -メチルsty	31	ブタジエン	97.5
ブロック共重合体 2	A-B-A	150,500	$\alpha$ -メチルsty	31	ブタジエン	97.1
ブロック共重合体 3	A-B-A	301,000	$\alpha$ -メチルsty	31	ブタジエン	97.0
ブロック共重合体 4	A-B-A	77,000	$\alpha$ -メチルsty	30	イソプレン	—
ブロック共重合体 5	A-B-A	80,500	sty	31	ブタジエン	98.7

【0057】

## (b) アクリル系樹脂

## 重合例 6

還流冷却管を備えた容量 1000 ml の三口フラスコに純水 500 g を入れ、十分に窒素置換した後、メタクリル酸メチル 425 g、アクリル酸メチル 55 g、ラウリルパーオキシサイド 2.5 g およびラウリルメルカプタン 4 g の混合溶液を仕込み、80℃で4時間重合を行ない、アクリル系樹脂（以下、これをアクリル系樹脂 1 と略称する）を得た。なお、得られたアクリル系樹脂 1 の

20℃、クロロホルム中での固有粘度は0.301dl/gであった。

【0058】

#### 重合例7

重合例6において、ラウリルメルカプタンの使用量を4gから3.5gに変えた以外は重合例6と同様の反応操作を行い、アクリル系樹脂（以下、これをアクリル系樹脂2と略称する）を得た。なお、得られたアクリル系樹脂2の20℃、クロロホルム中での固有粘度は0.376dl/gであった。

【0059】

#### (c) 軟化剤

ダイアナプロセスPW-380（商品名）

（出光石油化学（株）製；パラフィン系プロセスオイル）

【0060】

#### 《実施例1～13、比較例1～7》

（1）ブロック共重合体1～5、アクリル系樹脂1～2および軟化剤を、下記の表2～3に示す配合に従って、ヘンシェルミキサーを使用して予め一括して混合し、二軸押出し機（東芝機械（株）製TEM-35B）に供給して230℃で混練した後、ストランド状に押出し、切断して、ペレット状の重合体組成物を調製した。得られた重合体組成物のMFRを上記の方法で測定したところ、下記表2～3に示すとおりであった。

（2）上記（1）で得られたペレット状の重合体組成物を、射出成形機（東芝機械（株）製IS-55EPN）を使用して、シリンダー温度250℃、金型温度80℃の条件下で所定の成形体を作製し、耐傷つき性、耐摩耗性、透明性、ゴム弾性、柔軟性、力学強度およびアクリル系樹脂（b）の分散粒子径を上記した方法で測定したところ、下記表2～3に示すとおりであった。

【0061】



【表 2】

表 2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
重合体組成物(質量部)													
(a)ブロック共重合体													
ブロック共重合体 1	70	54	70	54	40	36	42	65	52	49	42	35	
ブロック共重合体 2													54
ブロック共重合体 4													
(b)アクリル系樹脂													
アクリル系樹脂 1	30	36			55	54	43	20	20	21	28	23	36
アクリル系樹脂 2			30	36									
(c)軟化剤													
ダイナメル PP-380		10		10	5	10	15	15	28	30	30	42	10
耐傷つき性(μm)	1.5	1.9	1.5	2.3	4.5	4.6	1.8	5.4	4.1	3.9	3.6	8.1	2.0
テーパー摩耗量(mm <sup>3</sup> )	30	26	27	35	35	23	8	29	40	18	34	67	33
全光線透過率(%)	89.7	91.4	90.3	88.6	88.6	90.7	90.5	87.1	89.8	90.4	89.8	91.4	93.0
永久伸び(%)	0.8	1.0	0.5	2.0	3.0	0.5	1.2	0.5	2.8	1.8	0.8	0.0	1.2
硬度(Type A)	80	70	81	72	90	80	70	60	50	40	33	15	70
破断強度(MPa)	31.2	27.9	32.0	22.7	31.5	20.9	18.0	29.9	23.3	22.2	18.8	11.2	21.4
MFR(g/10分)	1.2	10	1.0	13	5.1	12	51	42	6.5	3.9	8.9	85	18
分散粒子径(μm)	0.09	0.08	0.09	0.09	0.15	0.12	0.10	0.13	0.13	0.10	0.13	0.18	0.08

【0062】

【表3】

表 3

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
重合体組成物(質量部)							
(a)ブロック共重合体							
ブロック共重合体 1	30	24	70	27			35
ブロック共重合体 3					70	54	
ブロック共重合体 5							
(b)アクリル系樹脂							
アクリル系樹脂 1	70	56		18	30	36	23
アクリル系樹脂 2							
(c)軟化剤							
ダイナブ Pw-380		20	30	55		10	42
耐傷つき性(μm)	15	19	9.8	20	10.9	12.5	11.6
テーパー摩耗量(mm <sup>3</sup> )	230	272	321	>500	412	453	248
全光線透過率(%)	82.6	87.0	91.7	92.2	83.4	87.8	67.1
永久伸び(%)	破断	5.0	0.0	0.0	4.7	4.0	5.0
硬度(Type A)	98	82	38	8	85	70	55
破断強度(MPa)	5.1	9.8	22.4	5.0	15.2	13.1	77
MFR(g/10分)	57	>100	61	>100	0.6	1.9	0.1
分散粒子径(μm)	測定不可	測定不可	—	0.80	0.21	0.18	測定不可

【0063】

## 《参考例 1》

ポリウレタン系熱可塑性エラストマー（「クラミロン U3190」（商品名、株式会社クラレ製））を単独で用いて、射出成形機（東芝機械（株）製 IS-55EPN）を使用して、シリンダー温度 200℃、金型温度 50℃の条件

下に所定の成形体を作製し、耐傷つき性および耐摩耗性を上記と同様な方法で測定または評価したところ、下記の表4に示すとおりであった。

【0064】

《参考例2》

ポリエステル系熱可塑性エラストマー（「ハイトレル4057」（商品名、東レ・デュポン株式会社製））を単独で用いて、射出成形機（東芝機械（株）製IS-55EPN）を使用して、シリンダー温度210℃、金型温度50℃の条件下に所定の成形体を作製し、耐傷つき性および耐摩耗性を上記と同様な方法で測定または評価したところ、下記の表4に示すとおりであった。

【0065】

【表4】

表 4

	参考例1	参考例2
エラストマー種類	ポリウレタン系熱可塑性エラストマー <sup>1)</sup>	ポリエステル系熱可塑性エラストマー <sup>2)</sup>
耐傷つき性(μm)	1.0	5.8
テーパー摩耗量(mm <sup>3</sup> )	6	33

1)「クラミロンU3190」(商品名、株式会社クラレ製)

2)「ハイトレル4057」(商品名、東レ・デュポン株式会社製)

【0066】

上記の表2～3の結果から、ブロック共重合体（1、2および4）とアクリル系樹脂（1～2）の配合比（質量比）が式① $[0.05 \leq Wb/Wa \leq 2]$ の範囲を満足し、軟化剤を、式② $[Wc/(Wa+Wb+Wc) \leq 0.5]$ を満足する量で含有する実施例1～13の重合体組成物およびそれからなる成形体は、成形加工性、耐傷つき性および耐摩耗性に優れ、しかも透明性、ゴム弾性、柔軟性および力学強度をバランス良く兼ね備えていることがわかる。

【0067】

それに対して、比較例1の重合体組成物は、ブロック共重合体1に対するアクリル系樹脂1の配合比（質量比）が2.34であって式①の範囲を満足していないため、ゴム弾性や柔軟性が乏しく、しかも、耐傷つき性、耐摩耗性およ

び力学強度が低い。

比較例 2 の重合体組成物は軟化剤を式②の範囲で含有するが、ブロック共重合体 1 に対するアクリル系樹脂 1 の配合比（質量比）が比較例 1 と同じ 2. 3 4 であって式①の範囲を満足していないため、耐傷つき性、耐摩耗性および力学強度が劣っている。

比較例 3 の重合体組成物はアクリル系樹脂 1 を全く含有していないため、耐傷つき性および耐摩耗性が劣っている。

比較例 4 の重合体組成物は軟化剤の配合比（質量比）が式②の範囲を満足していない（過剰である）ことにより、耐傷つき性、耐摩耗性および力学強度が劣っている。

#### 【 0 0 6 8 】

比較例 5 および比較例 6 の重合体組成物は、ブロック共重合体 5 を構成する重合体ブロック A がポリスチレンのため、ブロック共重合体 5 とアクリル系樹脂 1 の配合比（質量比）が式①の範囲を満足し、かつ軟化剤の配合比（質量比）が式②の範囲を満足していても、耐傷つき性、耐摩耗性および力学強度が劣っている。

比較例 7 の重合体組成物は、ブロック共重合体 3 の重量平均分子量が 2 0 0 , 0 0 0 を超えるため、ブロック共重合体 3 とアクリル系樹脂 1 の配合比（質量比）が式①の範囲を満足し、かつ軟化剤の配合比（質量比）が式②を満足していても、実施例 1 2 に比べ耐傷つき性、耐摩耗性、成形加工性などが低下している。

#### 【 0 0 6 9 】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、良好な成形加工性、柔軟性、ゴム弾性、力学強度、透明性を兼ね備えており、かつポリウレタン系熱可塑性エラストマーやポリエステル系熱可塑性エラストマーに匹敵する耐傷つき性と耐摩耗性を有する重合体組成物を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 成形加工性、耐傷つき性、耐摩耗性、柔軟性、力学強度、ゴム弾性、透明性の諸物性に優れ、前記特性をバランス良く備える重合体組成物を提供すること。

【解決手段】 (a)  $\alpha$ -メチルスチレンを主体とする重合体ブロックAと、共役ジエンまたはイソブチレンからなる水素添加されていてもよい重合体ブロックBを有する重量平均分子量が30,000~200,000のブロック共重合体、(b) アクリル系樹脂および(c) 軟化剤を、下記式①および②を満足する配合比(質量比)で含有する重合体組成物。

$$0.05 \leq W_b / W_a \leq 2 \quad \text{①}$$

$$W_c / (W_a + W_b + W_c) \leq 0.5 \quad \text{②}$$

[式中、 $W_a$ 、 $W_b$ および $W_c$ は重合体組成物を構成するブロック共重合体(a)、アクリル系樹脂(b)および軟化剤(c)の各成分の含有量(質量)を示す。]

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001085]

1. 変更年月日	1990年 8月 9日
[変更理由]	新規登録
住 所	岡山県倉敷市酒津1621番地
氏 名	株式会社クラレ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**